

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 862 947 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
09.09.1998 Patentblatt 1998/37(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01J 27/26, C08G 18/48,  
C08G 65/26

(21) Anmeldenummer: 98102671.9

(22) Anmeldetag: 17.02.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.03.1997 DE 19709031

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)(72) Erfinder:  
• Grosch, Georg Heinrich, Dr.  
67098 Bad Dürkheim (DE)  
• Larbig, Harald, Dr.  
67063 Ludwigshafen (DE)  
• Junge, Dieter  
67227 Frankenthal (DE)  
• Geelen, Daniella, Dr.  
2900 Schoten (BE)  
• de Vocht, Peter  
2520 Emblem (BE)  
• Hoepfner, Gerd  
01987 Schwarzhelde (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren und Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen

(57) Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß

eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel  $M^1_m(X)_n$ , wobei $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cr(II), Cr(III),

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten

und m und n sich aus den Wertigkeiten von  $M^1$  und X ergeben,mit einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-säure der allgemeinen Formel  $H_aM^2(CN)_b(A)_c$ , wobei  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II), und Cr(II), wobei  $M^2$  gleich oder verschieden  $M^1$  sein kann,

A ein Anion ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat

oder Nitrat bedeuten, wobei A gleich oder verschiedenen X sein kann

a, b und c ganze Zahlen

bedeuten und so gewählt sind, daß die Cyanidverbindung elektroneutral ist,

wobei eine oder beide wäßrige Lösungen mindestens einen wassermischbaren organischen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile oder Sulfide, enthalten kann, zusammengeführt, die so erhaltene wäßrige Suspension gegebenenfalls mit mindestens einem wassermischbaren organischen Liganden, ausgewählt aus der obengenannten Gruppe, der gleich oder verschieden dem gegebenenfalls vorher zugesetzten Liganden sein kann, vereinigt, und die erhaltene Doppelmetallcyanidkomplexverbindung aus der Suspension abgetrennt wird.

EP 0 862 947 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, die zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen eingesetzt werden können.

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethane. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

Weiterhin ist die Verwendung von Multimetalcyanidkomplex-Verbindungen, zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, die die Herstellung derartiger Verbindungen beschreibt. So wird in DD-A-203 735 und DD-A- 203 734 die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben.

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP

659,798, EP 665,254, EP 743,093, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601 beschrieben.

In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexacyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff isoliert und in dieser Form eingesetzt.

Nachteilig bei der Verwendung von Zinkhexacyanoiridat ist seine Färbung. Auch die unter Verwendung dieses Katalysators hergestellten Polyetheralkohole sind zumeist schwach gelblich gefärbt, was für viele Anwendungen als Qualitätsmangel empfunden wird.

Außerdem ist dieses Verfahren nicht auf die Herstellung anderer Doppelmetallcyanidkomplexe, insbesondere der wesentlich preiswerteren Cyanoocobaltate übertragbar, da die Cyanoocobaltsäure wesentlich instabiler und als Feststoff kaum handhabbar ist.

Nachteilig bei den Verfahren, bei denen von Cyanometall-Salzen ausgegangen wird, ist, daß neben dem gewünschten Multimetalcyanidkomplex-Katalysator auch ein Zwangsanfall an Salz, wie Kaliumchlorid bei der Verwendung von Zinkchlorid und Kaliumhexacyanocobaltat, entsteht, welches aus dem Katalysator entfernt werden muß, um eine hohe Aktivität zu erreichen. Da sich durch den Zusatz der organischen Komponenten zur Fällungssuspension die Löslichkeit der zu entfernenden Salzen erheblich reduziert, muß der in der Regel sehr feinteilige Katalysator mehrmals mit der organischen Komponente gewaschen werden. Dies führt bei der Produktion von Multimetalcyanidkomplex-Katalysatoren zu einem erheblichen zeitlichen Aufwand und Feststoffverlusten, was für die technische Herstellung von derartigen Katalysatoren prohibitiv sein kann.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalcyanidkomplex-Katalysatoren zu finden, das ohne zusätzlichen Feststoffanfall auskommt und damit einfacher in der Herstellung ist und das zu Katalysatoren mit hoher Aktivität führt.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch die Umsetzung von Metallsalzen, insbesondere Metallcarboxylaten, mit Cyanometallwasserstoffsäuren, insbesondere Cyanocobaltwasserstoffsäure zu Multimetalcyanidkomplex-Katalysatoren.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalcyanidkomplexsalzen, durch Umsetzung von Metallsalzen, insbesondere Metallcarboxylaten, mit Cyanometall-Wasserstoffsäure, die nach diesem Verfahren hergestellten Salze sowie deren Verwendung als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyethern, insbesondere Polyetherolen, durch Polymerisation niedriger Alkylenoxide.

Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich in

folgende Verfahrensschritte:

a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel  $M^1_m(X)_n$ , wobei  $M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von  $M^1$  und X genügen,

zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel  $H_aM^2(CN)_b(A)_c$ , wobei  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Cr^{2+}$  bedeutet und  $M^2$  gleich oder verschiedenen  $M^1$  sein kann,

H Wasserstoff bedeutet,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschiedenen X sein kann, und a, b und c ganze Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile oder Sulfide,

b) Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),

c) Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Vorzugsweise wird  $M^1$  ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$ , insbesondere wird  $Zn^{2+}$  eingesetzt.

X ist vorzugsweise Carboxylat, Halogenid, Oxalat oder Nitrat, insbesondere Carboxylat.

$M^2$  ist vorzugsweise  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$  und  $Ni^{2+}$ , insbesondere  $Co^{3+}$ .

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur

Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981. Für eine technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiterverarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtabschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure auszuschließen.

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, sein, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-% betragen.

Als Heteroatome enthaltende Liganden werden mit Wasser mischbare organische Substanzen verwendet. Als Heteroatome werden hierbei in die Kohlenstoffkette eingebaute Nicht-Kohlenstoffatome, insbesondere Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, verstanden. Bevorzugt eingesetzte Liganden sind Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Harnstoffe, Amide, Nitrile und Sulfide, vorzugsweise Alkohole, Ketone, Ether, Polyether oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Alkohole, Ether, Polyether und Mischungen davon.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel  $M^1_m(X)_n$ , wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Verhältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,6 bis 7,0, bevorzugt 1,6 bis 5,0 und besonders bevorzugt von 1,7 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Lösung der Cyanometallat-Wasserstoffsäure vorzulegen und die Metallsalzlösung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, erforderlich.

Der Gehalt der Cyanometallat-Wasserstoffsäure in der Lösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, der Gehalt der Metallsalzkompone in der Lösung beträgt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Die Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.

Es ist jedoch auch möglich, den Liganden ganz oder teilweise einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösung zusetzen.

Der Gehalt der Liganden in der Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% betragen.

Nach Zusatz der Liganden werden die entstandenen Doppelmetallcyanid-Komplexe von der wäßrigen Phase abgetrennt. Dies kann mittels üblicher und bekannter Trennverfahren erfolgen, beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugieren.

Das Vermischen der Edukte kann bei Temperaturen zwischen 10 und 80°C erfolgen, bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 15 bis 60°C, besonders bevorzugt von 20 bis 50°C.

Danach werden die Multimetallcyanid-Komplexe getrocknet. Die Trocknung kann bei Raumtemperatur und Normaldruck erfolgen. Bevorzugt wird die Trocknung jedoch bei Temperaturen von 20 bis 60°C und unter Drücken von 0,01 bis 1 bar. Besonders bevorzugt sind Temperaturen von 20 bis 50°C und Drücke von 0,05 bis 0,7 bar.

Nach dem Abtrennen und Trocknen können die Katalysatoren nochmals mit der wäßrigen Lösung der Liganden behandelt, abgetrennt und getrocknet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Multimetallcyanid-Komplexe können insbesondere als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyetherolen durch Polymerisation niederer Alkylenoxide, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, mit einem im Vergleich zu der Verwendung anderer Katalysatoren deutlich verringerten Anteil an ungesättigten Anteilen, verwendet werden.

Im Vergleich zur Herstellung der Multimetallcyanid-komplex-Katalysatoren nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik durch Umsetzung der Metallsalze mit Cyanometallat-Salzen besitzt das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile. So entsteht kein zusätzliches Salz aus dem Kation des Cyanometallat-Salzes und dem Anion des Metallsalzes, das aus dem Katalysator entfernt werden muß. Damit kann die Zahl der Waschungen deutlich verringert und das Herstellungsverfahren effektiver gestaltet werden. Aufgrund des verringerten Gehaltes an katalytisch inaktiven Beimengungen sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren aktiver als die des Standes der Technik. Aufgrund ihrer hohen Aktivität können sie in Mengen von weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner 250 ppm, bezogen auf das Gewicht des

Polyetheralkohols, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren besitzen, im Gegensatz zu denen des Standes der Technik, insbesondere gemäß EP-A-654 302 und EP-A-743 093, einen hohen Anteil an kristallinen Bereichen. Trotzdem sind sie hochaktiv und haben eine sehr geringe Inkubationszeit. Möglicherweise hängen die Unterschiede in der Struktur mit dem durch die Verwendung der Cyanometallat-Wasserstoffsäure bedingten Unterschied im pH-Wert der Reaktionsmischung bei der Herstellung der Katalysatoren zusammen.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

#### 15 Beispiel 1

200 ml stark saurer Ionenaustauscher K 2431 der Fa. Bayer AG wurden mit 80 g 37 %iger Salzsäure regeneriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach wurde eine Lösung von 17,8 g Kaliumhexacyanocobaltat in 100 ml Wasser auf die Austauschersäule gegeben. Die Säule wurde danach so lange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral war. Die so gewonnenen 368 g Eluat wurden auf 40°C erwärmt und unter Rühren eine Lösung von 20,0 g Zinkacetat in 100 ml Wasser zugegeben. Die entstehende Suspension wurde bei 40°C weitere 10 Minuten gerührt. Danach wurden 84 g Ethylenglykoldimethylether zugegeben und die Lösung bei 40°C weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml Ethylenglykoldimethylether gewaschen. Der so behandelte Feststoff wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde der Kaliumgehalt bestimmt. Es konnte kein Kalium nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 10 ppm).

In Bild 1 ist das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes wiedergegeben. Das Diffraktogramm wurde mittels eines Diffraktometers D 5000 der Firma Siemens aufgenommen (Strahlung Cu-K<sub>α</sub>).

Aus dem Diffraktogramm ist die gute Kristallinität der Probe zu ersehen.

#### Beispiel 2

200 ml des in Beispiel 1 beschriebenen Ionenaustauschers wurden mit zweimal 80 g 37 %iger Salzsäure wie in Beispiel 1 beschrieben regeneriert. Danach wurde eine Lösung von 16,8 g Kaliumhexacyanocobaltat in 100 ml Wasser auf die Austauschersäule gegeben und danach die Säule so lange eluiert, bis der Auslauf neutral war. Die erhaltenen 352 g Eluat wurden auf 40°C erwärmt, mit 42 g Ethylenglykoldimethylether versetzt und unter Rühren eine Lösung von 20 g Zinkacetat in 70 ml Wasser dazugegeben. Die entstandene Suspension wurde bei 40°C weitere 10 Minuten gerührt. Danach wurde 42 g Ethylenglykoldimethylether zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 Minuten

gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml Ethylenglykoldimethylether gewaschen. Der so behandelte Feststoff wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde der Kaliumgehalt bestimmt. Es konnte kein Kalium nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 10 ppm).

#### Vergleichsbeispiel 1

6,5 g Kaliumhexacyanocobaltat, in 130 ml Wasser gelöst, wurden auf 40°C temperiert. Dazu gab man unter Rühren eine Lösung aus 13,3 g Zinkchlorid in 15 g Wasser. Die erhaltene Suspension wurde 15 min bei 40°C gerührt, danach werden 42,0 g Ethylenglykoldimethylether hinzugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Festkörper abgesaugt und auf dem Filter mit 150 ml Ethylenglykoldimethylether gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Der Kalium- und Chloridgehalt des so erhaltenen Festkörpers wurde analytisch untersucht. Der Kaliumgehalt betrug 0,62 Gew.-%, der Chloridgehalt 6,4 Gew.-%.

#### Vergleichsbeispiel 2

6,5 g Kaliumhexacyanocobaltat, in einem Gemisch aus 130 ml Wasser und 21,0 g Ethylenglykoldimethylether gelöst, wurden auf 40°C temperiert. Dazu gab man unter Rühren eine Lösung aus 13,3 g Zinkchlorid in 15 g Wasser. Die erhaltene Suspension wurde 15 min bei 40°C gerührt, danach wurden die restlichen 21,0 g Ethylenglykoldimethylether hinzugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wurde der Festkörper abgesaugt und auf dem Filter mit 150 ml Ethylenglykoldimethylether gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Der Kalium- und Chloridgehalt des so erhaltenen Festkörpers wurde analytisch untersucht. Der Kaliumgehalt betrug 2,1 Gew.-%, der Chloridgehalt 9,3 Gew.-%.

#### Synthese von Polyetherpolyolen

In den folgenden Beispielen wurde als Starter ein Oligopropylenglykol benutzt, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Dipropylenglykol mit Propylenoxid bei 105°C erhalten wurde. Dieses Oligopropylenglykol wurde mittels eines Magnesiumsilikates vom Katalysator befreit. Es hatte eine Hydroxylzahl von 280 mg KOH/g; einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,003 meq/g, einen Natrium- und Kaliumgehalt von kleiner 1 ppm.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl erfolgte nach ASTM D 2849, die der ungesättigten Bestandteile nach ASTM 4671 der Metallgehalte mittels Atomabsorptionsspektroskopie.

#### Beispiel 3

509 g des Oligopropylenglykols wurden mit 1,25 g des Katalysators aus Beispiel 1 (entsprechen 500 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das fast sofortige Anspringen der Reaktion wurde erkannt an einem nur kurzzeitigen Druckanstieg auf 2,5 bar, der von einem sofortigen Druckabfall gefolgt war. Nach 10 min lag kein freies Propylenoxid im Reaktor vor. Sodann wurden bei derselben Temperatur 1824 g Propylenoxid so zugefahren, daß ein Druck von 2,6 bar abs. nicht überschritten wurde. Bereits nach 30 min war die Dosierphase beendet, nach weiteren 4 min war, wie an dem Drucksignal erkannt werden konnte, die Abreaktionsphase beendet.

Das so erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert, wobei ein Tiefenfilter verwendet wurde. Das Polyol hatte eine Hydroxylzahl von 56,6 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0074 meq/g, einen Zinkgehalt von 30 ppm und einen Cobaltgehalt von 14 ppm.

#### Beispiel 4

512 g des Oligopropylenglykols wurden mit 0,25 g des Katalysators aus Beispiel 1 (entsprechend 100 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wurde erkannt an dem nach ca. 30 min. einsetzenden Abfall des Druckes, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 2,7 bar betrug. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxides wurden weitere 1844 g Propylenoxid bei derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 2,8 bar nicht überschritten wurde. Bereits nach 35 min war die Dosierphase beendet, nach weiteren 10 min war, wie an dem Drucksignal erkannt werden konnte, die Abreaktionsphase beendet.

Das so erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 57,3 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0103 meq/g, einen Zinkgehalt von kleiner 5 ppm und einen Cobaltgehalt von kleiner 5 ppm.

#### Beispiel 5

521 g des Oligopropylenglykols werden mit 0,50 g des Katalysators aus Beispiel 2 (entsprechend 200 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wurde erkannt an dem nach 20 min. einsetzenden Abfall des Druckes, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 2,7 bar abs. betrug. Nach dem vollständigen Abreagie-

ren des Propylenoxides wurden weitere 1990 g Propylenoxid bei derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 5,3 bar nicht überschritten wurde. Nach 60 min war die Dosierphase beendet.

#### Vergleichsbeispiel 3

512 g des Oligopropylenglykols wurden mit 0,25 g des Katalysators aus Vergleichsbeispiel 1 (entsprechend 100 ppm bezogen auf das angestrebte Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wurde erkannt an dem nach 40 min. einsetzenden Abfall des Druckes von 2,9 bar. Der Druckabfall erfolgte nur langsam. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxides wurde mit der Dosierung von weiteren 1851 g Propylenoxid bei derselben Temperatur begonnen. Während der Dosierung wurde ein Druckanstieg auf zunächst 4,1 bar beobachtet, der später weiter auf 4,5 bar abs. anstieg und auch nach Dosierende nicht wieder abfiel. Wegen Einschlafens der Reaktion mußte aus dem Reaktionsgemisch nicht reagiertes Propylenoxid entfernt werden.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 68,6 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0128 meq/g, einen Zinkgehalt von 24 ppm und einen Cobaltgehalt von 11 ppm.

#### Vergleichsbeispiel 4

521 g des Oligopropylenglykols wurden mit 0,5 g des Katalysators aus Vergleichsbeispiel 2 (entsprechend 200 ppm bezogen auf das angestrebte Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels wurden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Ein Druckabfall wurde erst nach ca. 60 min beobachtet und erfolgte nur langsam. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxides wurde mit der Dosierung von Propylenoxid bei derselben Temperatur begonnen. Während der Dosierung wurde ein deutlicher Druckanstieg beobachtet, der auch bei Unterbrechung des Monomerzulaufs nicht wieder absank. Wegen des Einschlafens der Reaktion mußte aus dem Reaktionsgemisch nicht reagiertes Propylenoxid entfernt werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß

eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel  $M^1_m(X)_n$ , wobei

$M^1$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe,

bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cr(II), Cr(III),

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten

und m und n sich aus den Wertigkeiten von  $M^1$  und X ergeben,

mit einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallatsäure der allgemeinen Formel  $H_aM^2(CN)_b(A)_c$ , wobei  $M^2$  ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II), und Cr(II), wobei  $M^2$  gleich oder verschieden  $M^1$  sein kann,

A ein Anion ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten, wobei A gleich oder verschieden X sein kann

a, b und c ganze Zahlen

bedeuten und so gewählt sind, daß die Cyanidverbindung elektroneutral ist,

wobei eine oder beide wäßrige Lösungen mindestens einen wassermischbaren organischen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile oder Sulfide, enthalten kann,

zusammengeführt, die so erhaltene wäßrige Suspension gegebenenfalls mit mindestens einem wassermischbaren organischen Liganden, ausgewählt aus der obengenannten Gruppe, der gleich oder verschieden dem gegebenenfalls vorher zugesetzten Liganden sein kann, vereinigt, und die erhaltene Doppelmetallcyanidkomplexverbindung aus der Suspension abgetrennt wird.

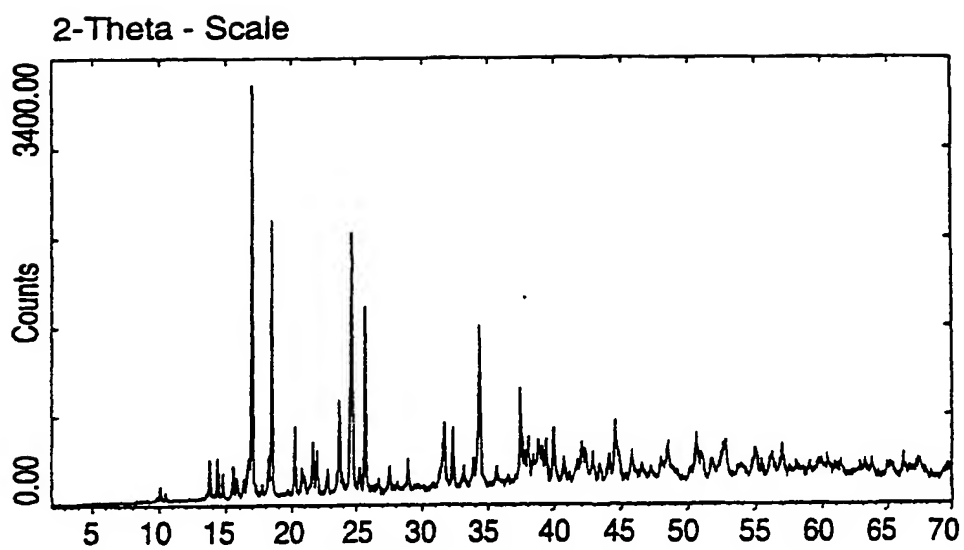
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $M^1$  ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Zn(II), Fe(II), Co(II) und Ni(II).
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß X ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Carboxylat, Halogenid, Oxalat und Nitrat.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Acetat, Oxalat, Citrat und Halogenid. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $M^2$  ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Ni(II) und Cr(III). 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $M^2$  Co(III) ist. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wassermischbare Liganden Sauerstoff enthaltende Verbindungen verwendet werden. 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wassermischbare Liganden Alkohole, Ether, Polyether, Ketone oder Mischungen daraus verwendet werden. 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Suspension abgetrennte Doppelmetallcyanidkomplexverbindung nochmals mit einer wäßrigen Lösung des Liganden behandelt wird. 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Suspension abgetrennte Doppelmetallcyanidverbindung nochmals mit dem reinen Liganden behandelt wird. 35
11. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Doppelmetallcyanidkomplexe-Katalysatoren, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10, eingesetzt werden. 40

45

50

55







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 2671

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, A	DD 148 957 A (SCHIMPFLE HANS ULRICH; BECKER HANS; WAGNER GUENTER; BEHRENDT GERHARD) 17. Juni 1981 * das ganze Dokument *	1-11	B01J27/26 C08G18/48 C08G65/26
D, A	US 5 525 565 A (LE-KHAC BI) 11. Juni 1996 * das ganze Dokument *	1-11	
D, A	US 5 482 908 A (LE-KHAC BI) 9. Januar 1996 * das ganze Dokument *	1-11	
A	EP 0 755 716 A (ARCO CHEM TECH) 29. Januar 1997 * das ganze Dokument *	1-11	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		15. Juni 1998	
		Prüfer	
		Dack, S	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C20)

This Page Blank (uspio)